



Docket No.: A1585.0007
(PATENT)

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of:
Shinichiro Yanagawa, et al.

Application No.: 10/647,592

Confirmation No.: @@@

Filed: August 26, 2003

Art Unit: N/A

For: METHOD OF CONTINUOUS PRODUCTION OF POLYALKYLBIIPHENYLS Examiner: Not Yet Assigned

CLAIM FOR PRIORITY AND SUBMISSION OF DOCUMENTS

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

Applicant hereby claims priority under 35 U.S.C. 119 based on the following prior foreign application filed in the following foreign country on the date indicated:

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
Japan	2002-255402	August 30, 2002

In support of this claim, a certified copy of the said original foreign application is filed herewith.

Dated: September 3, 2003

Respectfully submitted,

By Edward A. Meilman
Edward A. Meilman

Registration No.: 24,735
DICKSTEIN SHAPIRO MORIN & OSHINSKY
LLP
1177 Avenue of the Americas, 41st Floor
New York, New York 10036-2714
(212) 835-1400
Attorney for Applicant

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 8月30日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-255402

[ST.10/C]:

[JP2002-255402]

出 願 人

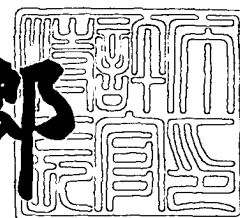
Applicant(s):

新日本石油化学株式会社

2003年 6月26日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3050480

【書類名】 特許願

【整理番号】 KM0029NP

【提出日】 平成14年 8月30日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C07C 15/14

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区汐見台 2 - 4 - 2 2 4 0 3 - 1
 3 3 3

 【氏名】 柳川 真一郎

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市港北区新吉田町 2 1 5 2

 【氏名】 林 照三

【特許出願人】

 【識別番号】 000231682

 【氏名又は名称】 新日本石油化学株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100062225

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 秋元 輝雄

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 001580

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

 【包括委任状番号】 9707198

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリアルキルビフェニルの連続的製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記工程（１）～（４）を有するポリアルキルビフェニルの連続的製造方法。

（１）少なくともビフェニルおよびオレフィンを含み、かつ反応器入口においてオレフィン／ビフェニル＝０．３～３（モル比）である反応原料を固定床流通式反応器に供給して固体酸触媒の存在下で反応させることにより、モノアルキルビフェニルおよびジアルキルビフェニルを含む反応混合物を得る工程、

（２）前記反応混合物からビフェニルおよびモノアルキルビフェニルの少なくとも一部を含む留分を分離する工程、

（３）前記工程（２）において分離した留分を、モノアルキルビフェニルに対するビフェニルの重量比が、０．１以上かつ循環温度におけるモノアルキルビフェニルに対するビフェニルの飽和溶解度以下となるようにして前記反応器に循環する工程、および

（４）前記工程（２）を経た反応混合物から ３，３’-ジアルキルビフェニル、３，４’-ジアルキルビフェニル、４，４’-ジアルキルビフェニルおよび ３，５-ジアルキルビフェニルの少なくとも １ 種を含むポリアルキルビフェニルを回収する工程。

【請求項 2】 上記工程（２）の分離した留分中のジアルキルビフェニルの濃度が １５質量％以下となるようにすることを特徴とする請求項 1 に記載のポリアルキルビフェニルの連続的製造方法。

【請求項 3】 上記工程（２）の分離した留分中のジアルキルビフェニルの量が、上記工程（１）において生成したジアルキルビフェニルの量の ３０質量％以下となるようにすることを特徴とする請求項 1 に記載のポリアルキルビフェニルの連続的製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、感圧紙溶剤、熱媒体、電気絶縁油等の機能性流体として有用なアルキルビフェニルの連続的製造方法に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

アルキルビフェニルは、感圧紙溶剤、熱媒体、電気絶縁油、各種溶媒等として幅広く使用されており、従来からその製造方法に関して種々検討が行われている。

特開昭 4 9 - 8 0 0 4 5 号公報には、塩化アルミニウム触媒の存在下でビフェニルとプロピレンを反応させる方法が記載されている。しかし、塩化アルミニウム等の触媒を用いる場合、反応後の水洗中和工程が必要となり、多量の排水が発生する。また、装置も耐酸性にする必要がある。従って、反応の連続化は困難であり、効率的なアルキルビフェニルの製造が難しい。

特開昭 5 6 - 1 5 6 2 2 2 号公報には、シリカーアルミナ触媒又はゼオライト触媒の存在下、ビフェニルをオレフィンでアルキル化する方法が記載されているが、バッチ形式で *m*-, *p*-位置換体に富むモノアルキルビフェニルを製造する方法しか開示されておらず、ジアルキルビフェニルやトリアルキルビフェニル等のポリアルキルビフェニルを大量かつ効率的に製造するのは困難である。

特開平 9 - 4 0 5 8 8 号公報には、*m*-イソプロピルビフェニルとビフェニルの異性化（反応）工程、*p*-イソプロピルビフェニルを分離する分離工程および *p*-イソプロピルビフェニルを分離した残りの生成物を反応工程に戻す循環工程からなる連続流通形式による *p*-イソプロピルビフェニルの製造方法が開示されている。しかし、ビフェニルとオレフィンを原料としてジアルキルビフェニルやトリアルキルビフェニル等のポリアルキルビフェニルを製造する方法は開示されていない。

また、特開平 3 - 1 0 6 8 3 3 号公報には、ビフェニルおよびモノアルキルビフェニルを含むビフェニル類を酸触媒の存在下にオレフィン等と反応させる反応工程、4, 4'-ジアルキルビフェニルのみを分離する分離工程および 4, 4'-ジアルキルビフェニルを分離した残りの生成物を反応工程に戻す循環工程を有する 4, 4'-ジアルキルビフェニルの連続的製造方法が開示されている。しかし

ながら、本発明の目的である 4, 4' -ジアルキルビフェニル以外のジアルキルビフェニルやトリアルキルビフェニルの製法は開示されていない。また、循環工程において、融点が 70℃ と高いビフェニルが高濃度に存在すると固化する恐れがあるが、それらの問題や安定的に連続運転する方法に関して何ら記載されていない。また、4, 4' -ジアルキルビフェニルは融点が 65℃ と高く、ジアルキルビフェニル中に高濃度に存在すると冷却時に結晶析出の恐れがあるため、ジアルキルビフェニルやトリアルキルビフェニル等のポリアルキルビフェニルを感圧紙溶剤等に用いる場合、4, 4' -ジアルキルビフェニルの比率が少ない方が好ましい。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、主にジアルキルビフェニルやトリアルキルビフェニルを連続流通形式により効率的に製造する方法を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記課題を解決するために鋭意研究を重ね、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明の第 1 は、(1) 少なくともビフェニルおよびオレフィンを含み、かつ反応器入口においてオレフィン/ビフェニル = 0.3 ~ 3 (モル比) である反応原料を固定床流通式反応器に供給して固体酸触媒の存在下で反応させることにより、モノアルキルビフェニルおよびジアルキルビフェニルを含む反応混合物を得る工程、(2) 前記反応混合物からビフェニルおよびモノアルキルビフェニルの少なくとも一部を含む留分を分離する工程、(3) 前記工程(2)において分離した留分を、モノアルキルビフェニルに対するビフェニルの重量比が、0.1 以上かつ循環温度におけるモノアルキルビフェニルに対するビフェニルの飽和溶解度以下となるようにして前記反応器に循環する工程および(4) 前記工程(2)を経た反応混合物から少なくとも 3, 3' -ジアルキルビフェニル、3, 4' -ジアルキルビフェニル、4, 4' -ジアルキルビフェニルおよび 3, 5 -ジアルキルビフェニルの少なくとも 1 種を含むポリアルキルビフェニルを回収する工程、を有するポリアルキルビフェニルの連続的製造方法である。

【 0 0 0 5 】

本発明の第 2 は、上記工程（ 2 ）の分離した留分中のジアルキルビフェニルの濃度が 1 5 質量％以下となるようにすることを特徴とする本発明の第 1 に記載のポリアルキルビフェニルの連続的製造方法である。

【 0 0 0 6 】

本発明の第 3 は、上記工程（ 2 ）の分離した留分中のジアルキルビフェニルの量が、上記工程（ 1 ）において生成したジアルキルビフェニル量の 3 0 質量％以下となるようにすることを特徴とする本発明の第 1 に記載のポリアルキルビフェニルの連続的製造方法である。

【 0 0 0 7 】

【発明の実施の形態】

以下に各工程の詳細を説明する。

< 工程（ 1 ）：反応工程 >

本工程は、固体酸触媒を充填した固定床流通式反応器に、ビフェニルおよびオレフィンを主な原料として供給し、ビフェニルのアルキル化やアルキルビフェニルのトランスアルキル化および異性化により、主にジアルキルビフェニルやトリアルキルビフェニル等のポリアルキルビフェニルを連続的に製造する工程である。

【 0 0 0 8 】

本発明におけるジアルキルビフェニルとしては、主として、 3, 3' -ジアルキルビフェニル、 3, 4' -ジアルキルビフェニル、 4, 4' -ジアルキルビフェニルおよび 3, 5 -ジアルキルビフェニルが挙げられる。ただし、 4, 4' -ジアルキルビフェニルは高融点のため冷却時に結晶析出の恐れがあり、また o -位置換基を有するジアルキルビフェニルは低沸点であることから、ジアルキルビフェニルやトリアルキルビフェニルを感圧紙溶剤等に用いる場合に、 4, 4' -ジアルキルビフェニルや o -位置換基を有するジアルキルビフェニルが含まれるのは好ましくない。

【 0 0 0 9 】

固体酸触媒としては、固定床流通反応形式において使用可能であれば特に制限

されず、活性白土、シリカアルミナ、ゼオライト、固体磷酸、イオン交換樹脂等を用いることができる。その中でも4, 4'-ジアルキルビフェニルを除くジアルキルビフェニルを主として製造することを目的とする場合、シリカアルミナは、4, 4'-ジアルキルビフェニルやo-位置換基を有するジアルキルビフェニルの生成が少なく、3, 3'-ジアルキルビフェニル、3, 4'-ジアルキルビフェニルおよび3, 5-ジアルキルビフェニルが主として得られる、反応活性が高い、触媒寿命が長い、副生物が少ない、触媒価格が比較的安いなどの観点から特に好ましい。

【0010】

オレフィンとしては、特に制限はないが炭素数2～6のものが好ましい。具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、イソブテン、1-ペンテン、2-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、2-メチル-1-ブテン、2-メチル-2-ブテン、1-ヘキセン、2-ヘキセン、3-ヘキセン、2-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、2-メチル-2-ペンテン、4-メチル-2-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、3-メチル-2-ペンテン、2, 3-ジメチル-1-ブテン、3, 3-ジメチル-1-ブテン、2, 3-ジメチル-2-ブテン、2-エチル-1-ブテンが挙げられる。これらのうち、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、イソブテンが特に好ましい。オレフィンは複数を併用することができる。

【0011】

本工程においては、ビフェニルおよびオレフィンの他に、後述の分離工程において回収される低沸点留分、すなわちビフェニル、モノアルキルビフェニル、o-位置換基を有するジアルキルビフェニル等が反応原料として利用される。

【0012】

反応温度は、100℃～300℃が好ましく、4, 4'-ジアルキルビフェニルを除くジアルキルビフェニルを主として製造することを目的とする場合は、160℃～270℃が好ましい。100℃未満ではアルキル化が十分に進行せず、300℃を超えると、生成物の分解・着色、収率の低下、触媒寿命の低下等が起こるため好ましくない。特に、160～270℃では、熱力学的平衡組成に近づ

くため、*o*-位置換基を有するジアルキルビフェニルや4,4'-ジアルキルビフェニルの生成が抑えられ、主として3,3'-ジアルキルビフェニル、3,4'-ジアルキルビフェニルおよび3,5-ジアルキルビフェニルが得られる。

【0013】

反応圧力は、特に制限はないが、製造効率の点で常圧から5.0MPaが好ましい。液空間速度(LHSV)は、好ましくは $0.1\text{ hr}^{-1} \sim 3.0\text{ hr}^{-1}$ 、さらに好ましくは $0.3\text{ hr}^{-1} \sim 1.5\text{ hr}^{-1}$ である。 3.0 hr^{-1} を超えると、*o*-位置換基を有するジアルキルビフェニルの生成量が増大するため好ましくない。また、 0.1 hr^{-1} 未満では、生産効率が低下するため好ましくない。

【0014】

反応器入口におけるオレフィン／ビフェニルのモル比は、好ましくは0.3～3、さらに好ましくは0.5～1.5である。該モル比が0.3未満の場合、後述の循環工程において、ビフェニルを循環することができなくなる。すなわち、常温で固体のビフェニルを循環させるために、ビフェニルを溶解するモノアルキルビフェニルをビフェニルが飽和溶解度以下となるように循環させる必要があるが、ビフェニルに対するオレフィンの量が少ない場合は、必要な量のモノアルキルビフェニルの生成が確保できない。また、オレフィン／ビフェニルのモル比が3を超えると、トリアルキルビフェニルの生成量が多くなるが、一方で重質分やオレフィンオリゴマー等の軽質分の生成量も多くなるために、生産効率が低下し触媒劣化速度も速くなるため好ましくない。また、ビフェニルに対するオレフィンの量が上記範囲の場合は、オレフィンが反応で消費されるが、これより多い場合は、反応器から未反応のオレフィンを排出しなければならなくなり、その場合に分離工程に気液分離器等を設ける必要があるため、装置製造コストの観点から好ましくない。

【0015】

本工程では、オレフィンのオリゴマーからなる軽質の副生物、未反応のビフェニル、アルキルビフェニルのトランスアルキル化または異性化により生じたビフェニル、モノアルキルビフェニル、主な目的物であるジアルキルビフェニルやト

リアルキルビフェニル、その他にテトラアルキルビフェニル等の重質の生成物を含む反応混合物が得られる。ジアルキルビフェニルとしては、主に 3, 3' -ジアルキルビフェニル、3, 4' -ジアルキルビフェニル、4, 4' -ジアルキルビフェニルおよび 3, 5 -ジアルキルビフェニルが含まれ、その他に α -位置換基を有するジアルキルビフェニル等も含まれる。トリアルキルビフェニルとしては、3, 5, 3' -トリアルキルビフェニルや 3, 5, 4' -トリアルキルビフェニルが含まれる。

【0016】

<工程（2）：分離工程>

本工程は、反応工程で得られた反応混合物から、ビフェニルおよびモノアルキルビフェニルと、ポリアルキルビフェニルとして主な目的物であるジアルキルビフェニルおよびトリアルキルビフェニルとを蒸留により分離し、それぞれ回収する工程である。場合によっては、軽質の副生物や重質の副生物が分離、除去される。また、ジアルキルビフェニルのうち α -位置換基を有するものは、*p*-モノアルキルビフェニルと沸点が近接しているため、ビフェニルおよびモノアルキルビフェニルとともに回収される。

【0017】

本工程では、未反応のビフェニルとモノアルキルビフェニルが同時に分離され、ジアルキルビフェニルやトリアルキルビフェニル等のポリアルキルビフェニルの分解が進行しない限り、蒸留方法や蒸留塔の数は制限されない。例えば、図 1 のようにビフェニル、モノアルキルビフェニルおよび軽質の副生物を塔（4）の塔頂から回収し、ジアルキルビフェニル、トリアルキルビフェニルおよび重質の生成物を塔底からライン 6 で回収することができる。また、蒸留塔（4）の塔頂からビフェニル、モノアルキルビフェニルおよび軽質の副生物を回収し、中間からジアルキルビフェニルおよびトリアルキルビフェニルを回収し、塔底から重質の副生物を抜き出してもよい。また、塔頂から軽質の副生物を抜き出し、中間からビフェニルおよびモノアルキルビフェニルを回収し、塔底からジアルキルビフェニル、トリアルキルビフェニルおよび重質の生成物を回収してもよい。また、モノアルキルビフェニルの一部をジアルキルビフェニルやトリアルキルビフェニ

ルとともに、あるいはそれらとは別に製品として回収することもできる。

【 0 0 1 8 】

蒸留の温度、圧力は蒸留方法により適宜選択されるが、通常は 1 0 0 ~ 3 0 0 ℃、2 ~ 7 0 0 kPa の範囲で行われる。軽質の副生物が多量に認められる場合は、反応工程直後に別途蒸留塔を設けて除去することもできるが、反応条件等によってはほとんど生成しないこともあり、その場合は必ずしも必要でない。

【 0 0 1 9 】

分離されるビフェニルおよびモノアルキルビフェニルを含む留分には、蒸留条件によってジアルキルビフェニルが混入する場合があるが、混入するジアルキルビフェニルとしては高沸点の 4, 4' -ジアルキルビフェニルは少なく、これよりも低沸点のものが主である。ジアルキルビフェニルの一部がビフェニルおよびモノアルキルビフェニルとともに分離され、後述の循環工程において反応器に循環される場合、ジアルキル化物の収量が低下するとともに、製品中に含まれる 4, 4' -ジアルキルビフェニルの割合が増大する。4, 4' -ジアルキルビフェニルを除くジアルキルビフェニルを主として製造することを目的とする場合は、工程（2）において、分離されるビフェニルおよびモノアルキルビフェニルを含む留分におけるジアルキルビフェニルの含有量は、15 質量%以下、さらには 10 質量%以下とすることが好ましい。また、工程（2）で分離される留分中に含まれるジアルキルビフェニルは、反応工程（1）で生成したジアルキルビフェニルの量に対して、30 質量%以下、さらには 20 質量%以下とするのが好ましい。

【 0 0 2 0 】

< 工程（3）：循環工程 >

本工程は、分離工程（2）で分離されたビフェニルおよびモノアルキルビフェニルを含む留分を反応器に循環させる工程である。

本工程において循環される留分中のビフェニルの量を、ビフェニル／モノアルキルビフェニルの重量比が 0.1 以上であり、かつ当該循環流の温度においてモノアルキルビフェニルに対するビフェニルの飽和溶解度以下にする。循環工程で最も低温箇所において、ビフェニルを溶解でき得る量のモノアルキルビフェニルが存在しない場合には、ビフェニルが結晶化し循環できなくなる恐れがある。ま

た、ビフェニルに対しモノアルキルビフェニルが過剰の場合、生産性が低下するため好ましくない。

また、前述のように、*o*-置換基を有するジアルキルビフェニルは、ビフェニルおよびモノアルキルビフェニルと同時に回収されるが、反応器に循環することにより異性化され、目的物に変換することが可能である。

また、目的物より重質の副生物を回収し、循環工程に含めることは、触媒寿命の短縮を引き起こすと同時に生産性の低下を招くため、好ましくない。

【 0 0 2 1 】

< 工程（４）：回収工程 >

分離工程（２）でビフェニルおよびモノアルキルビフェニルの少なくとも一部を含む留分を分離した反応混合物から、少なくとも 3, 3'-ジアルキルビフェニル、3, 4'-ジアルキルビフェニル、4, 4'-ジアルキルビフェニルおよび 3, 5-ジアルキルビフェニルの少なくとも 1 種を含むポリアルキルビフェニルを回収する工程である。この回収は蒸留により行うことができる。本工程は分離工程（２）と同時に行ってもよく、分離工程（２）の後に別途行ってもよい。

得られたポリアルキルビフェニルを、さらに蒸留により精製して所望の組成とすることが可能である。また、ジアルキルビフェニルまたはトリアルキルビフェニルを主として単離することが可能であり、モノアルキルビフェニルが含まれる場合はそれを単離してもよい。さらに、特定の異性体のみを分離することも可能である。このようにして得られた製品としてのポリアルキルビフェニルは、感圧紙溶剤、熱媒油、電気絶縁油、溶媒などの用途に使用されるが、低温での保管の可能性のある用途の場合には、融点が高く低温で析出しやすい 4, 4'-ジアルキルビフェニルの含有量は少ない方が好ましい。

【 0 0 2 2 】

【発明の効果】

本発明によれば、ビフェニルおよびオレフィンを出発原料とし、さらに反応混合物からビフェニルおよびモノアルキルビフェニルを含む留分を分離してこれを循環して反応原料として用いることにより、ジアルキルビフェニルやトリアルキルビフェニル等のポリアルキルビフェニルを高収率かつ効率的に製造することが

可能となる。反応混合物から分離された留分を反応工程に循環する際、ビフェニルがモノアルキルビフェニルに溶解する条件を設定することにより、ビフェニルを溶解するための溶剤を別途用いる必要がなく、また、循環ライン全体に保温設備を設ける必要もないため、製造装置の簡略化および製造コストの低減が可能となり、極めて効率的なポリアルキルビフェニルの製造方法を提供することができる。

【 0 0 2 3 】

【実施例】

実施例 1

(連続製造)

図 1 に示す装置を用いて以下のように実施した。直径 8 mm、高さ 2 8 0 mm の円筒形の固定床連続流通形式の反応器 2 にシリカアルミナ触媒 7 g を充填し、ビフェニルおよびプロピレンを原料供給ライン 1 から連続的に供給した。反応混合物は移送ライン 3 により連続的に蒸留塔 4 に送り、ビフェニルおよびモノアルキルビフェニル等を塔頂から抜き出して循環ライン 5 により反応器 2 に戻すとともに、塔底から回収ライン 6 により目的物を抜き出した。反応開始時には、あらかじめ系内にモノイソプロピルビフェニルを満たしておき、系内が安定する間のビフェニル凝固を防止した。

【 0 0 2 4 】

反応器 2 においては、反応温度は 2 2 0 ℃、反応圧力は 0 . 9 M P a、反応器入口におけるプロピレン／ビフェニル（モル比）は 0 . 6 とし、液流速は L H S V = 1 . 0 とした。反応開始から 7 2 時間経過後の反応器入口および反応器出口における液組成の分析値を表 1 に示す。

【表 1】

	反応器入口	反応器出口
軽質分	2.0%	1.9%
ビフェニル	40.3%	26.6%
モノイソプロピルビフェニル	48.9%	44.5%
軽質のジイソプロピルビフェニル	2.3%	2.4%
目的とするジイソプロピルビフェニル	6.3%	20.6%
トリイソプロピルビフェニル	0.0%	3.0%
重質分	0.0%	1.2%

また、反応器出口において含まれるモノアルキルビフェニル中の異性体比を表 2 に示す。

【表 2】

	モノイソプロピルビフェニル中の異性体比
オルトーモノイソプロピルビフェニル	1.6%
メターモノイソプロピルビフェニル	61.6%
パラーモノイソプロピルビフェニル	36.8%

【0025】

蒸留塔 4 は、理論段数 80 段とし、圧力 150 mmHg (20 kPa)、塔頂温度 210℃、塔底温度 270℃とした。塔頂からビフェニルおよびモノイソプロピルビフェニルを含む留分（塔頂回収液）を回収し、塔底からジイソプロピルビフェニルおよびトリイソプロピルビフェニルと重質分を含む留分（塔底回収液）を回収した。それぞれの留分（回収液）の分析値を表 3 に示す。

【表 3】

	塔頂回収液	塔底回収液
回収率	81%	19%
軽質分	2.7%	0.0%
ビフェニル	35.7%	0.0%
モノイソプロピルビフェニル	51.7%	0.0%
軽質のジイソプロピルビフェニル	2.3%	0.1%
目的とするジイソプロピルビフェニル (4, 4'-ジイソプロピルビフェニル)	5.3% (0.0%)	84.9% (14.1%)
トリイソプロピルビフェニル	0.0%	11.5%
重質分	0.0%	3.6%

【0026】

塔頂からの回収留分中のビフェニル／モノイソプロピルビフェニルの重量比は0.69であり、循環ライン中において結晶析出は見られなかった。なお循環ライン中の液温は25℃であった。また、塔頂からの回収留分にはジイソプロピルビフェニルが7.6質量%含まれており、その量は反応器出口における量の27.6質量%であった。その結果、塔底からの回収留分に含まれるジイソプロピルビフェニル中の4,4'-ジイソプロピルビフェニルは14.1質量%であった。

【0027】

塔底からの回収留分は、別途蒸留を行い、ジイソプロピルビフェニル、トリイソプロピルビフェニルおよび重質の副生物にそれぞれ分離した。

これら一連の操作により、プロピレン1560g、ビフェニル2600gからジイソプロピルビフェニルを3670g、トリイソプロピルビフェニルを200g、重質分を200g回収した。ジイソプロピルビフェニルおよびトリイソプロピルビフェニルが93%の高収率で得られた。得られたジイソプロピルビフェニル中、3,3'-ジイソプロピルビフェニルが26.9質量%、3,4'-ジイソプロピルビフェニルが42.4質量%、4,4'-ジアルキルビフェニルが14.6質量%および3,5-ジイソプロピルビフェニルが4.8質量%であった。

【 0 0 2 8 】

(モノイソプロピルビフェニルに対するビフェニルの溶解度の確認)

循環ラインにおけるビフェニルの結晶析出状況を確認するため、モノイソプロピルビフェニルに対するビフェニルの溶解量を測定した。その結果を表 4 に示す。この結果から、上記の 2 5 ℃ の循環ライン中においては、ビフェニルの結晶が析出する可能性がないが、モノイソプロピルビフェニルの量が少なくなるとビフェニルが析出する可能性が高くなることがわかる。

【表 4】

温度	ビフェニル／モノイソプロピルビフェニル
1 0 ℃	0 . 3 5
2 8 ℃	0 . 5 8
5 0 ℃	1 . 9 9

【 0 0 2 9 】

(4 , 4 ' -ジイソプロピルビフェニルの結晶析出の確認)

ジイソプロピルビフェニル中の 4 , 4 ' -ジイソプロピルビフェニル比が 1 5 質量%および 3 0 質量%の液をそれぞれ 5 0 g 用意し、- 1 0 ℃ に冷却した。その結果、3 0 質量%のものは多量の 4 , 4 ' -ジイソプロピルビフェニルが析出したが、1 5 質量%のものは結晶析出がみられなかった。したがって、上記のように、蒸留塔の塔頂からの回収液に含まれるジイソプロピルビフェニルが 7 . 6 質量%であり、その量が反応器出口における量の 2 7 . 6 質量%で、その結果として製品のジイソプロピルビフェニル中の 4 , 4 ' -ジイソプロピルビフェニルが 1 4 . 1 質量%である場合、製品として低温特性は特に問題はないが、蒸留塔の塔頂からの回収液に含まれるジイソプロピルビフェニルの量が増し、製品のジイソプロピルビフェニル中の 4 , 4 ' -ジイソプロピルビフェニルが増大すると低温特性が悪くなることがわかる。

【 0 0 3 0 】

比較例 1

反応器入口における組成をプロピレン／ビフェニル（モル比）= 0 . 1 5 とし

て、実施例 1 と同様の操作を行なった。しかし、反応前に系内を満たしていたモノイソプロピルビフェニルがプロピレンと反応し回収されるに従い、循環ライン中のビフェニル濃度が増し、やがて凝固し、反応が継続できなくなった。循環ライン中の内容物を取り出し、加熱して凝固分を溶解させた後に分析したところ、ビフェニル濃度は 5 5 質量%（ビフェニル／モノイソプロピルビフェニル＝1.29）であった。

【 0 0 3 1 】

実施例 2

蒸留塔の運転温度を塔頂温度 1 9 5℃、塔底温度 2 6 5℃とし、他は実施例 1 と同様の操作を行なった。塔頂および塔底の回収液の分析値を表 5 に示す。これより、循環ラインに必要以上のジイソプロピルビフェニルを循環させると、回収ラインにおけるジイソプロピルビフェニル中の 4, 4' -ジイソプロピルビフェニルの濃度が増すことがわかる。また、反応中のジイソプロピルビフェニル濃度が増すため、重質分の生成が増加する。

【表 5】

	塔頂回収液	塔底回収液
回収率	8 5 %	1 5 %
軽質分	5 . 1 %	0 . 0 %
ビフェニル	3 3 . 8 %	0 . 0 %
モノイソプロピルビフェニル	4 5 . 1 %	0 . 0 %
軽質のジイソプロピルビフェニル	4 . 9 %	0 . 1 %
目的とするジイソプロピルビフェニル (4 , 4 ' -ジイソプロピルビフェニル)	1 1 . 1 % (0 . 8 %)	5 7 . 4 % (2 4 . 2 %)
トリイソプロピルビフェニル	0 . 0 %	2 9 . 7 %
重質分	0 . 0 %	1 2 . 8 %

【 0 0 3 2 】

比較例 2

反応器入口における組成をプロピレン／ビフェニル（モル比）＝4 として、そ

の他は実施例 1 と同様の操作を行なった。反応開始後 7 2 時間後の反応器入口および反応器出口における液組成の分析値を表 6 に示す。重質分の生成が非常に多く、原料が効率的にジイソプロピル化物に変換できないことがわかった。また、プロピレンオリゴマーが多く生成し、触媒寿命の低下も認められた。さらに、未反応のプロピレンが多く認められたため、蒸留塔の前段に気液分離器が必要であった。

【表 6】

	塔頂回収液	塔底回収液
回収率	1 7 %	8 3 %
軽質分	1 6 . 9 %	0 . 0 %
ビフェニル	1 5 . 8 %	0 . 0 %
モノイソプロピルビフェニル	4 4 . 8 %	0 . 0 %
軽質のジイソプロピルビフェニル	8 . 4 %	0 . 0 %
目的とするジイソプロピルビフェニル (4 , 4 ' -ジイソプロピルビフェニル)	1 4 . 1 % (0 . 0 %)	3 3 . 9 % (6 . 5 %)
トリイソプロピルビフェニル	0 . 0 %	4 4 . 6 %
重質分	0 . 0 %	2 1 . 5 %

【図面の簡単な説明】

【図 1】

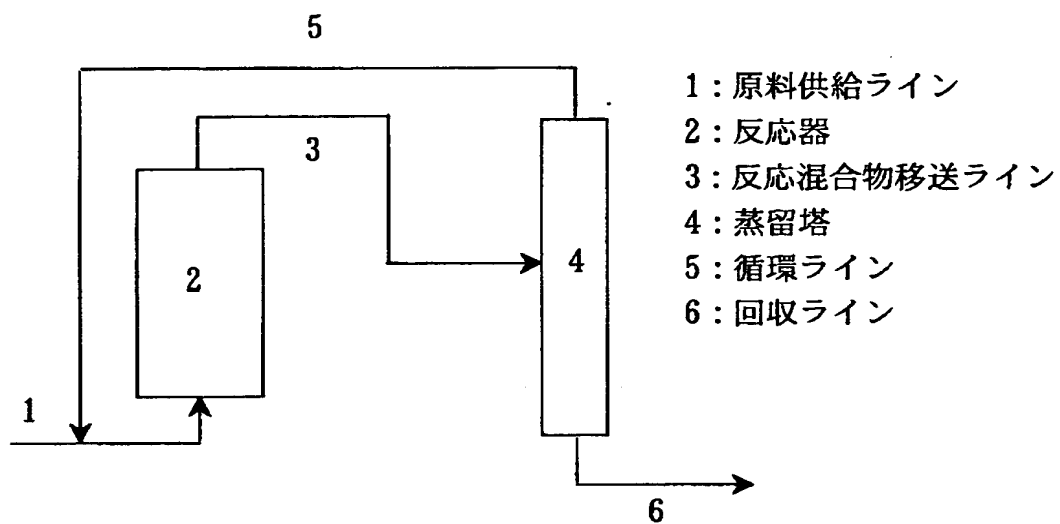
本発明の方法の実施態様の一つを示す図である。

【符号の説明】

1. 原料供給ライン
2. 反応器
3. 反応混合物移送ライン
4. 蒸留塔
5. 循環ライン
6. 回収ライン

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ジアルキルビフェニルやトリアルキルビフェニルを連続流通形式により効率的に製造する方法を提供すること。

【解決手段】 次の4工程からなるポリアルキルビフェニルの連続的製造方法：（1）少なくともビフェニルおよびオレフィンを含み、かつ反応器入口においてオレフィン／ビフェニル＝0.3～3（モル比）である反応原料を流通式反応器に供給して固体酸触媒の存在下で反応させることにより、モノアルキルビフェニルおよびジアルキルビフェニルを含む反応混合物を得る工程、（2）前記反応混合物からビフェニルおよびモノアルキルビフェニルの少なくとも一部を含む留分を分離する工程、（3）前記工程（2）において分離した留分を、モノアルキルビフェニルに対するビフェニルの重量比が、0.1以上かつ循環温度におけるモノアルキルビフェニルに対するビフェニルの飽和溶解度以下となるようにして前記反応器に循環する工程および（4）前記工程（2）を経た反応混合物から少なくとも3,3'-ジアルキルビフェニル、3,4'-ジアルキルビフェニル、4,4'-ジアルキルビフェニルおよび3,5-ジアルキルビフェニルの少なくとも1種を含むポリアルキルビフェニルを回収する工程。

【効果】 ポリアルキルビフェニルを高収率かつ効率的に製造することが可能となる。反応混合物から分離された留分を反応工程に循環する際、ビフェニルがモノアルキルビフェニルに溶解する条件を設定することにより、ビフェニルを溶解するための溶剤を別途用いる必要がなく、また、循環ライン全体に保温設備を設ける必要もないため、製造装置の簡略化および製造コストの低減が可能となり、極めて効率的にポリアルキルビフェニルを製造することができる。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000231682]

1. 変更年月日 2002年 6月27日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都千代田区内幸町1丁目3番1号
氏 名 新日本石油化学株式会社

2. 変更年月日 2003年 5月23日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都港区虎ノ門一丁目2番6号
氏 名 新日本石油化学株式会社